

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010671559

WPI Acc No: 1996-168513/ 199617

XRAM Acc No: C96-053132

XRPX Acc No: N96-141692

**Magnetic toner - including at least binding resin and magnetic fine particles which include divalent metallic atom and iron@ atom**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8050369	A	19960220	JP 94203057	A	19940805	199617 B
JP 3127345	B2	20010122	JP 94203057	A	19940805	200112

Priority Applications (No Type Date): JP 94203057 A 19940805

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8050369	A		14	G03G-009/083	
JP 3127345	B2		13	G03G-009/083	Previous Publ. patent JP 8050369

Abstract (Basic): JP 8050369 A

A magnetic toner includes at least a binding resin and magnetic fine particles. The magnetic fine particles include a divalent metallic atom and an iron atom. The ratio of the content of Si existing on the magnetic fine particles (Cs) and the total content (Ct) of Si (Cs/Ct) x 100 is 56-80 wt.%.

ADVANTAGE - High charging property can be retained under high humidity.

Dwg.0/0

Title Terms: MAGNETIC; TONER; BIND; RESIN; MAGNETIC; FINE; PARTICLE; DI; VALENCE; METALLIC; ATOM; IRON; ATOM

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-50369

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/083		G 0 3 G 9/ 08	3 0 1 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平6-203057	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成6年(1994)8月5日	(72)発明者	上滝 ▲隆▼晃 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	海野 真 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	内山 正喜 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁性トナー

(57)【要約】

【目的】 高湿度下においても、帯電特性に優れ、さらに長期放置安定性に優れた磁性トナーを提供することにある。

【構成】 結着樹脂及び磁性微粒子を少なくとも含有する磁性トナーにおいて、該磁性微粒子が、二価金属原子と鉄原子とを含有し、該磁性微粒子の表面に存在するケイ素元素の含有量 ( $C_s$ ) と該全含有量 ( $C_t$ ) との比 ( $C_s/C_t \times 100$ ) が56~80重量%であり、該磁性微粒子の79.58 kA/m (1 kエルステッド) の磁界下における飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が、50 Am<sup>2</sup>/kg以上であり、残留磁化 ( $\sigma_r$  [Am<sup>2</sup>/kg]) と保磁力 ( $H_c$  [kA/m]) の積 ( $\sigma_r \times H_c$ ) が、60~250 [kA<sup>2</sup>m/kg] であることを特徴とする磁性トナーに関する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び磁性微粒子を少なくとも含有する磁性トナーにおいて、

該磁性微粒子が、二価金属原子と鉄原子とを含有し、該磁性微粒子の表面に存在するケイ素元素の含有量 ( $C_s$ ) と該全含有量 ( $C_t$ ) との比 ( $C_s/C_t$ )  $\times 100$  が56~80重量%であり、

該磁性微粒子の79.58kA/m (1kエルステッド) の磁界下における飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が、50Am<sup>2</sup>/kg以上であり、残留磁化 ( $\sigma_r$  [Am<sup>2</sup>/kg]) と保磁力 ( $H_c$  [kA/m]) の積 ( $\sigma_r \times H_c$ ) が、60~250 [kA<sup>2</sup>m/kg] であることを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】 該二価金属原子が、亜鉛、マグネシウム又はマンガンであることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項3】 該二価金属原子の含有量が、該磁性微粒子を構成する全鉄元素を基準として0.05~3重量%であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項4】 該二価金属原子の含有量が、該磁性微粒子を構成する全鉄元素を基準として0.1~1.6重量%であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項5】 該ケイ素元素の全含有量が、該磁性微粒子を構成する全鉄元素を基準として0.01~3重量%であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項6】 該ケイ素元素の全含有量が、該磁性微粒子を構成する全鉄元素を基準として0.05~2重量%であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項7】 該磁性微粒子の79.58kA/m (1kエルステッド) の磁界下における飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が55Am<sup>2</sup>/kg以上であり、残留磁化 ( $\sigma_r$  [Am<sup>2</sup>/kg]) と保磁力 ( $H_c$  [kA/m]) の積 ( $\sigma_r \times H_c$ ) が80~210 [kA<sup>2</sup>m/kg] であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項8】 該磁性微粒子の形状が六面体、八面体であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項9】 該磁性微粒子の鉄元素溶解率が10重量%までのケイ素元素の含有量が、全ケイ素元素含有量の80重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項10】 該磁性微粒子の鉄元素溶解率が10重量%までの該二価金属原子の含有量が、該全二価金属原子含有量の55重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項11】 該磁性微粒子の平均粒子径が0.05~0.35 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項12】 該磁性微粒子の平均粒子径が0.1~0.3 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1に記載の磁

2

性トナー。

【請求項13】 該磁性微粒子の表面に存在するケイ素元素の含有量 ( $C_s$ ) と、該全含有量 ( $C_t$ ) との比 ( $C_s/C_t$ )  $\times 100$  が60~75%であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項14】 該磁性微粒子の残留磁化 ( $\sigma_r$ ) が、5~20Am<sup>2</sup>/kgであることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項15】 該磁性微粒子の保磁力 ( $H_c$ ) が、6~16kA/mであることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項16】 該磁性微粒子の残留磁化 ( $\sigma_r$ ) が、8~18Am<sup>2</sup>/kgであることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【請求項17】 該磁性微粒子の保磁力 ( $H_c$ ) が、8~14kA/mであることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録のごとき画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するための磁性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報 (米国特許第3,666,363号明細書) 及び特公昭43-24748号公報 (米国特許第4,071,361号明細書) 等に記載されているごとく、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて、紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力などにより定着し、複写物を得るものである。

【0003】 静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、ファークラシ現像法、液体現像法等、多数の現像法が知られている。これらの現像法において、特にトナー及びキャリアを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが広く実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という二成分現像剤にまつわる共通の問題点を有する。

【0004】 かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分系現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子より成る現

像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】米国特許第3,909,258号明細書には電氣的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電像に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、記録体表面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブよりトナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部との間のクローン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、現像した画像を、記録体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【0006】静電的に転写を有することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度がおそい、現像画像の濃度が十分に得られていない等の問題点を有しており、実用上困難である。

【0007】高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、トナー粒子相互の摩擦、トナー粒子とスリーブ等との摩擦等によりトナー粒子を摩擦帯電し、これを静電像保持部材に接触して現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易い、帯電したトナー粒子はスリーブとの間のクローン力が強まりスリーブ上で凝集し易い等の問題点を有しており、実用上困難であった。

【0008】ところが、特開昭55-18656号公報等において、上述の問題点を除去した新規なジャンピング現像方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでこれを静電像にきわめて近接して現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブとトナーの接触する機会を増し、十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石とトナーを相対的に移動させることによりトナー粒子相互の凝集をとくとともにスリーブと十分に摩擦せしめていること、等によって優れた画像が得られるものである。

【0009】しかし、上記の改良された絶縁性トナーを用いる現像方法には、用いる絶縁性トナーに関わる不安定要素がある。それは、絶縁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電性に影響し、結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナー

に要求される種々の特性の変動あるいは劣化を引き起こすというものである。

【0010】より詳細に言えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジャンピング現像方法においては、長期間の繰り返しの現像工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含有する現像剤の流動性が悪化し、正常な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となりやすく、低温低温環境において、カブリ現像が発生しやすく、トナー画像上の大きな問題点となりやすい。また、磁性トナー粒子を構成している結着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー表面から磁性体が取れて、トナー画像濃度低下等の悪影響を与える傾向がある。

【0011】また、磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く含有する粒子の小さな磁性トナー粒子がスリーブ上に蓄積し、画像濃度低下及びスリーブゴーストと呼ばれる濃淡のムラの発生が見られる場合もある。

【0012】従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関する提案は出されているが、いまだ改良すべき点を有している。

【0013】例えば、特開昭62-279352号公報、特開昭62-278131号公報においては、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄を含有する磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄は、意識的にケイ素元素を磁性酸化鉄内部に存在させているが、該磁性酸化鉄を含有する磁性トナーの流動性に、いまだ改良すべき点を有している。

【0014】また、特公平3-9045号公報においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄の形状を球形に制御する提案がされている。この方法で得られた磁性酸化鉄は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄内部にケイ素元素が多く分布し、磁性酸化鉄表面におけるケイ素元素の存在量が少なく、磁性トナーの流動性改良が不十分となりやすい。

【0015】また、特開昭61-34070号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄の製造方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄は、表面近傍にSi元素を有するものの、Si元素が四三酸化鉄表面近傍に層を成して存在し、表面が摩擦のごとき機械的衝撃に対して弱いという問題点を有している。

【0016】本発明者らは、以上の問題点を解決すべく、特開平5-72801号公報において、磁性酸化鉄中にケイ素元素を含有し、かつ、磁性体表面近傍に、全ケイ素元素含有率の44～84%が存在する磁性酸化鉄を含有した磁性トナーを提案した。

【0017】しかしながら、該磁性酸化鉄の含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性及び結着樹脂との密着性は、十分に改良されたものの、磁性酸化鉄表面にケ

イ素元素が偏在することにより、環境特性、特に高温度下における長期放置において帯電特性の劣化を生じる問題点が生じた。

【0018】更には特開平4-362954号公報には、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄が開示されているが、上述の特許同様に環境特性が不十分である欠点を有している。

【0019】更には、特開平5-213620号公報には、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化鉄が開示されているが、上述の特許同様に環境特性が不十分である欠点を有している。

【0020】さらに近年においては、複写機のデジタル化及びトナーの微粒子化により、コピー画像の高画質化が望まれている。

【0021】つまり、文字入りの写真画像においてそのコピー画像の文字は鮮明で、写真画像は、原稿に忠実な濃度階調性が得られるということが要求されている。一般に、文字入り写真画像のコピーにおいて、文字を鮮明にするためにライン濃度を高くすると、写真画像の濃度階調性が損なわれるばかりでなく、ハーフトーン部分では非常にがさついた画像となる。

【0022】また、ライン濃度を高くすると、トナーの転写工程においてトナーののり量が多いために、転写時にトナーが感光体に押しつけられ感光体に付着して、かえってライン上のトナーが抜けた、いわゆる中抜け現象を起こし、低画質のコピー画像となる。また逆に写真画像の濃度階調性を良くしようとすると、文字ラインの濃度が低下し、鮮明さが悪くなる。

【0023】近年においては、画像濃度を読みとり、デジタル変換によって濃度階調性はある程度改良されてきてはいる。しかし未だ十分とは言えないのが現状である。

【0024】さらに、カブリの問題がある。トナー粒子径を小さくすることにより、トナーの表面積が増え、従って帯電量分布の幅が大きくなり、カブリを生じ易くなる。また、トナー表面積が増えることにより、トナーの帯電特性が、より環境の影響を受け易くなる。

【0025】このようにトナー粒子径を小さくすると、磁性体や着色剤の分散状態及び、磁性体の磁気特性や、表面特性などがトナーの帯電性に大きく影響を及ぼすことは明白である。

【0026】この様な小粒径トナーを高速複写機に適用すると、低温下では特に帯電過剰となり、カブリや濃度低下を生じることがある。

【0027】以上の種々の問題点を解決するトナーは存在しないのが現状である。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した磁性トナーを提供することにある。

【0029】本発明の目的は、低速から高速複写機に至るまで、小粒径化してもハーフトーン部分においても良画質のコピー画像を得ることのできる磁性トナーを提供することにある。

【0030】本発明の目的は、低速から高速複写機に至るまで、カブリがなく、高濃度のコピー画像が得られる磁性トナーを提供することにある。

【0031】本発明の目的は、環境変動に影響されることもなく、低温下及び高温下においても良好な画像を与える磁性トナーを提供することにある。

【0032】本発明の目的は、高速機においても安定して良好な画像を与え、適用機種範囲の広い磁性トナーを提供することにある。

【0033】本発明の目的は、耐久性に優れ、長時間の連続使用にあっても画像濃度が高く、白地カブリのない、コピー画像が得られる磁性トナーを提供することにある。

【0034】本発明の目的は文字入り写真画像においては、そのコピー画像の文字が鮮明で、かつ写真画像は原稿に忠実な濃度階調性が得られる磁性トナーを提供することにある。

【0035】本発明の目的は、高温下においても、帯電特性に優れ、さらに長期放置安定性に優れた磁性トナーを提供することにある。

【0036】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、結着樹脂及び磁性微粒子を少なくとも含有する磁性トナーにおいて、該磁性微粒子が、二価金属原子と鉄原子とを含有し、該磁性微粒子の表面に存在するケイ素元素の含有量 ( $C_1$ ) と該全含有量 ( $C_2$ ) との比 ( $C_1/C_2$ )  $\times 100$  が  $56 \sim 80$  重量%であり、該磁性微粒子の  $79.58 \text{ kA/m}$  ( $1 \text{ kエルステッド}$ ) の磁界下における飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が、 $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$  以上であり、残留磁化 ( $\sigma_r$ , [ $\text{Am}^2/\text{kg}$ ]) と保磁力 ( $H_c$ , [ $\text{kA/m}$ ]) の積 ( $\sigma_r \times H_c$ ) が、 $60 \sim 250 [\text{kA}^2\text{m}/\text{kg}]$  であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【0037】更に本発明は、上記磁性トナーの全亜鉛元素含有量が、該磁性微粒子を構成する全鉄元素を基準として、 $0.05 \sim 3$  重量%であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【0038】更に本発明は、上記磁性トナーの全ケイ素元素含有量が、該磁性微粒子を構成する全鉄元素を基準として  $0.01 \sim 3$  重量%であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【0039】更に本発明は、上記磁性トナーの該磁性微粒子の形状が六面体、八面体であることを特徴とする磁性トナーに関する。

【0040】本発明の磁性トナーにより、上述したような目的が達成される理由は、必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。

7

【0041】すなわち、本発明の磁性トナーにおいては、磁性微粒子が二価金属原子と鉄原子とを含有し、該磁性微粒子の表面に存在するケイ素元素の含有量 ( $C_s$ ) と該全含有量 ( $C_t$ ) との比 ( $C_s/C_t$ )  $\times 100$  が56~80%であることが特徴の一つである。

【0042】これは、磁性微粒子の表面がケイ素で多く含まれる層を形成し、二価金属原子と鉄原子とが均一に混合した核を形成しているものと考えられる。

【0043】つまり、ケイ素元素を多く含有する表面層によって、トナー表面に一部存在する磁性微粒子のトナーの流動性への寄与効果により、トナーの帯電性も良好なものとなる。

【0044】さらに、核においては、二価金属原子と鉄原子とが均一に混合された状態になっているため、磁性微粒子の抵抗を下げることができ、従って、トナーの低温下での帯電過剰を防止することができる。前述した様に、このことによる濃度低下及びカブリを改良することができるものと考えられる。

【0045】表面に存在するケイ素元素の含有量 ( $C_s$ ) と該全含有量 ( $C_t$ ) との比 ( $C_s/C_t$ )  $\times 100$  が56%未満であると、全ケイ素含有量が多い場合は、表面に存在するケイ素の量は多く、前述した様にトナーの流動性が向上し、トナーの帯電性は改良される。しかし、磁性微粒子内部(核)にも多く存在することになり、磁性微粒子の抵抗が大きくなり、前述した様に、帯電過剰による濃度低下、カブリの悪化を招く。

【0046】また全ケイ素含量が少ない場合は、表面に存在するケイ素元素の量も少なくなり、前述した様にトナーの流動性は改善されず、従ってトナーの帯電性も不良となる。

【0047】また、表面に存在するケイ素の含有量 ( $C_s$ ) と該全含有量 ( $C_t$ ) との比 ( $C_s/C_t$ )  $\times 100$  が80%を超えると、全ケイ素含有量が多い場合は、表面に存在するケイ素元素の量が非常に多くなるため、これだけで磁性微粒子の抵抗が高くなり、帯電過剰現象を起こす。

【0048】( $C_s/C_t$ )  $\times 100$  の値は好ましくは60~75%であることがよい。

【0049】また、好ましくは、該ケイ素元素の全含有量が、該磁性微粒子を構成する全鉄元素を基準として、0.01~3重量%、好ましくは、0.05~2重量%であることが良い。

【0050】また、該二価金属原子は、亜鉛、マグネシウム、マンガンであることが好ましく、該含有量は全鉄元素を基準として、0.05~3重量%、好ましくは0.1~1.6重量%であることが良い。特に亜鉛原子が好ましい。これは、亜鉛原子を用いることにより磁性微粒子の磁気特性を低下させることなく、磁性微粒子の抵抗を下げることができ、前述した様な帯電過剰現象を防止できるためである。

8

【0051】該全亜鉛含有量が0.05重量%未満であると、前述した様に、トナーの帯電コントロールする効果がなく、3重量%を超えると、磁性微粒子の色が黒色からやや黄色を帯びた色になり、従ってコピー画像も、黒味に劣ったものとなる。

【0052】さらに、本発明の磁性トナーにおいて、79.58 kA/m (1 kエルステッド) の磁界下における飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が50 Am<sup>2</sup>/kg以上であり、残留磁化 ( $\sigma_r$  [Am<sup>2</sup>/kg]) と保磁力 ( $H_c$  [kA/m]) の積 ( $\sigma_r \times H_c$ ) が60~250 [kA<sup>2</sup>m/kg] である磁性微粒子を用いることが特徴の一つである。

【0053】これは、飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が50 Am<sup>2</sup>/kg未満であると、ベタ黒画像濃度が不充分なものとなり、前述した様に、濃度階調性と、文字ライン濃度を共に満足させることができないことによる。さらに  $\sigma_r \times H_c$  の値が60未満であると、現像器トナー担持体でのトナー飛翔抑制力が不足するために、特に低温環境下でのカブリが悪いものとなり、 $\sigma_r \times H_c$  の値が250を超えると、現像器トナー担持体上でのトナーの動きが抑制され、従ってトナーの帯電量が低くなるために、画像濃度の低下を生じる。

【0054】さらに、本発明の磁性トナーにおいて、好ましくは、79.58 kA/m (1 kエルステッド) の磁界下における飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が55 Am<sup>2</sup>/kg以上であり、 $\sigma_r \times H_c$  の値が80~210であることが良い。

【0055】また、さらに、本発明においてその効果をより発揮させるために、残留磁化 ( $\sigma_r$ ) は5~20 Am<sup>2</sup>/kg、好ましくは8~18 Am<sup>2</sup>/kgであり、保磁力 ( $H_c$ ) は、6~16 kA/m、好ましくは8~14 kA/mであることが良い。

【0056】このように、本発明者らは、磁性微粒子の表面の組成及び分布、構造を、さらには、磁気特性をコントロールすることにより、流動性に優れ、帯電性において、環境安定性、高温下での長期放置安定性にすぐれ、トナー中に均一分散できることを見出した。

【0057】さらに本発明の磁性トナーにおいて、好ましくは該磁性微粒子の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量が全ケイ素元素含有量の80重量%以上であり、核を構成する二価金属原子の同前記条件における含有量が、該全二価金属原子含有量の55重量%以下であることが良い。

【0058】さらに好ましい形態としては、磁性微粒子の形状が六面体、八面体であることが好ましい。

【0059】特公平3-9045号公報等において、球状のマグネタイトが開示されているが、本発明者らの詳細な検討の結果、球状の磁性微粒子をトナーに用いると、球状であるが故に六面体、八面体形状のものに比べて、トナー表面に出る磁性微粒子が非常に多いため、感

光体の削れ量が多くなり、感光体劣化を促進することを把握した。

【0060】さらに磁性微粒子の平均粒子径が0.05～0.35μm、好ましくは0.1～0.3μmであることが良い。これは、磁性微粒子の平均粒子径が0.05μm以下であると、磁性微粒子が赤味を帯びるためであり、0.35μmより大きくなると、磁性微粒子のトナー中での分散が不十分なものとなり、従ってトナーの帯電量分布がブロードなものになり、カブリ等の画質劣化を生じるためである。

【0061】本発明にかかわる磁性微粒子は、例えば二価金属原子にZn原子を用いる場合、下記の方法で製造される。

【0062】Zn/Feの重量比(重量%)が0.05～3重量%となるように亜鉛を含む第一鉄塩を主成分とする水溶液を調製し、この水溶液に、鉄及び亜鉛に対して当量以上のアルカリ水溶液を混合した後、遊離水酸基濃度を1～3g/リットルに維持して70～90℃で酸化反応を行う。酸化反応終了後、磁性微粒子全体におけるSi/Feの重量比(重量%)が0.01～3重量%となるようにケイ酸塩を含む第一鉄塩を添加し、pH 6.0～9.0に調整し、再び酸化反応を行い反応を終\*

\*了させる。

【0063】反応終了後、ろ別、乾燥し、本発明の磁性微粒子を得る。

【0064】本発明に用いられる結着樹脂は、主結着樹脂成分としてポリエステル樹脂或いは、ビニル系樹脂が好ましい。

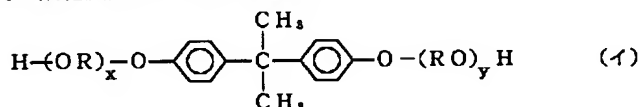
【0065】本発明に用いられるポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

【0066】本発明に用いられるポリエステル樹脂は、全成分中45～55mol%がアルコール成分であり、55～45mol%が酸成分である。

【0067】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、又(イ)式で表わされるビスフェノール誘導体；

20 【0068】

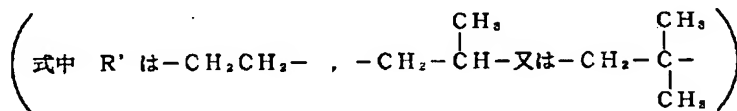
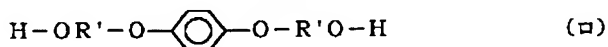
【化1】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。)

【0069】また(ロ)式で示されるジオール類； ※【化2】

【0070】 ※30



等のジオール類が挙げられる。

【0071】また、全酸成分中50mol%以上を含む2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6～18のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

【0072】また、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、さらには、例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルなどの多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット

酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸類等が挙げられる。

【0073】本発明の実施上特に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては前記(イ)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、n-ドデセニルコハク酸、又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸類が挙げられる。また、架橋成分としては、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ペンタエリスリトール、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルが好ましいものとして挙げられる。

【0074】ここで得られたポリエステル樹脂のガラス転移温度は40～90℃、好ましくは45～85℃、さ



11

らに数平均分子量 (Mn) 1,000~50,000、好ましくは1,500~20,000、さらに好ましくは2,500~10,000、重量平均分子量 (Mw) 3,000~3,000,000、好ましくは10,000~2,500,000、さらに好ましくは40,000~2,000,000である。

【0075】また、ポリエステル樹脂の酸価は、2.5~60mg KOH/g、さらに好ましくは10~50mg KOH/gが良く、OH価は70以下、好ましくは60以下であることが環境特性が良好で帯電速度が早いことから良い。

【0076】本発明に於て、組成、分子量、酸価または/及びOH価の異なる1種又は2種以上のポリエステルを混合して結着樹脂として用いても良い。

【0077】ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0078】例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリ

12

ル酸もしくはメタクリル酸誘導体；前述の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類が挙げられる。

【0079】また、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸無水物、該 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルなどのカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0080】また、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレン等ヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0081】ビニル系樹脂の酸価は、60mg KOH/g以下、好ましくは50mg KOH/g以下であり、OH価は30以下、好ましくは20以下であることが環境特性が良いことから好ましい。

【0082】このビニル系樹脂のガラス転移温度は45~80℃、好ましくは55~70℃であり、数平均分子量 (Mn) が2,500~50,000、好ましくは3,000~20,000であり重量平均分子量 (Mw) が10,000~1,500,000、好ましくは25,000~1,250,000であることが好ましい。

【0083】さらに、好ましい形態としては現像剤を溶剤に溶解し、その濾液のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) による分子量分布測定に於て、少なくとも分子量2,000~40,000、好ましくは3,000~30,000、より好ましくは3,500~20,000、及び50,000~1,200,000、好ましくは80,000~1,100,000、より好ましくは100,000~1,000,000の領域にそれぞれピークを有していることが好ましい。

13

【0084】また、本発明において、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等を必要に応じて前述した結着樹脂に混合して用いることができる。

【0085】結着樹脂100重量部に対して、磁性微粒子10～200重量部、好ましくは20～150重量部使用するのが良い。

【0086】本発明の静電荷像現像用トナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、結着樹脂100重量部当たり0.1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが好ましい。

【0087】今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0088】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効である。モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

【0089】また、一成分、二成分を問わず着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトやその他あらゆる顔料及び／又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガニン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

14

【0090】また、本発明において、必要に応じて一種又は二種以上の離型剤を、トナー中に含有させてもかまわない。

【0091】本発明に用いられる離型剤としては次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの、飽和直鎖脂肪酸類、ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類、ソルビトールなどの多価アルコール類、リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどの、不飽和脂肪酸アミド類、m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）、また、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類、また、ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、また、植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0092】本発明において特に好ましく用いられるワックスとしては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などのワックスがよい。更に、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものがより好ましく用いら

れる。母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの、例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）、あるいはワックス状炭化水素が多く得られるアーク法（固定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素や、エチレンなどのアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であるので好ましい。特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。

【0093】また、分子量分布では、分子量400～2400の領域に、好ましくは450～2000、特に好ましくは500～1600の領域にピークが存在することが良い。このような分子量分布を持たせることによりトナーに好ましい熱特性を持たせることができる。

【0094】本発明に用いられる離型剤の量は、結着樹脂100重量部あたり0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部が望ましい。

【0095】また、これらの離型剤は、通常、樹脂を溶剤に溶解し、樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら添加混合する方法や、混練時に混合する方法で結着樹脂に含有させられる。

【0096】また、本発明の磁性トナーには、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例えば、シリカ微粉末あるいは、酸化チタン微粉末を単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0097】本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0098】さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0099】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、

クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0100】有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30～1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が好ましい。

【0101】シリコーンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコーンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0102】さらに本発明に用いられるシリカ微粉体の疎水化処理の好ましい系は、ジメチルジクロロシランで処理し、次いでヘキサメチルジシラザンで処理し、次いでシリコーンオイルで処理することにより調製する方法が挙げられる。

【0103】上記のようにシリカ微粉体を2種以上のシランカップリング剤で処理し、後にオイル処理することが疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

【0104】上記シリカ微粉体における疎水化処理、更には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したものも本発明において使用可能であり、シリカ系同様に好ましい。

【0105】本発明中の磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0106】このような無機微粒子としては、例えば酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0107】磁性トナーと混合される無機微粉体または疎水性無機微粉体は、磁性トナー100重量部に対して0.1～5重量部（好ましくは、0.1～3重量部）使用するのが良い。

【0108】本発明に係る静電荷像を現像するための磁性トナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの磁性トナーを得ることが出来る。

【0109】本発明にかかわる磁性微粒子の特性の測定法は、以下に示す通りである。

【0110】（1）磁性微粒子表面に存在するケイ素含有量

サンプルが磁性トナーの場合は、結着樹脂に対して良溶媒を選択し、磁性微粒子は、磁石を用いて分離する。この操作を数回繰り返すことにより、磁性微粒子表面に付着している結着樹脂を全て洗い流したものを試料として用いる。

【0111】本発明において、磁性微粒子表面のケイ素元素の含有量は、次の様な方法によって求めることができる。例えば5リットルのピーカーに約3リットルの脱イオン水を入れ、50～60℃になるようにウォータースバスで加温する。約400mlの脱イオン水でスラリーとした磁性微粒子約25gを約300mlの脱イオン水で水洗しながら、該脱イオン水とともに5リットルピーカー中に加える。

【0112】ついで、温度を60℃、攪拌スピードを200rpmに保ちながら、特級水酸化ナトリウムを加え、1規定の水酸化ナトリウム溶液として磁性微粒子表

\*面のケイ酸のごときケイ素化合物の溶解を開始する（このときの磁性微粒子の濃度は5g/リットルとする）。溶解開始から30分後に20mlサンプリングし、0.2μmメンブランフィルターでろ過し、ろ液を採取し、プラズマ発光分光（ICP）によってケイ素元素の定量（C<sub>2</sub>）を行う。さらに、後述した方法によって求められる全ケイ素含有量（C<sub>1</sub>）との比（C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub>）×100により、本発明における磁性微粒子表面に存在するケイ素元素含有率を求める。

10 【0113】（2）二価金属原子（亜鉛元素）、ケイ素元素の含有量  
サンプルがトナーの場合は（1）と同様に処理し試料として用いる。

【0114】磁性微粒子を構成するケイ素元素、二価金属原子（亜鉛元素）の含有量は、次の様な方法によって求めることができる。例えば5リットルのピーカーに約3リットルの脱イオン水を入れ50～60℃になるようにウォータースバスで加温する。約400mlの脱イオン水でスラリーとした磁性微粒子約25gを約300mlの脱イオン水で水洗しながら、該脱イオン水とともに5リットルピーカー中に加える。

【0115】次いで、温度を50℃、攪拌スピードを200rpmに保ちながら、特級塩酸を加え、溶解を開始する。このとき、磁性酸化鉄濃度は5g/リットル、塩酸水溶液は3規定となっている。溶解開始から、すべて溶解して透明になるまでの間に数回約20mlサンプリングし、0.2μmメンブランフィルターでろ過し、ろ液を採取する。ろ液をプラズマ発光分光（ICP）によって、鉄元素、ケイ素元素及び二価金属原子（亜鉛元素）の定量を行う。

【0116】次式によって、各試料ごとの鉄元素溶解率が計算される。

【0117】

【数1】

$$\text{鉄元素溶解率 (\%)} = \frac{\text{サンプル中の鉄元素濃度 (mg/リットル)}}{\text{完全に溶解した時の鉄元素濃度 (mg/リットル)}} \times 100$$

【0118】また、同様に各試料ごとのケイ素元素及び二価金属原子（亜鉛元素）の含有率は、以下に示す式によって求められる。

※【0119】

【数2】

※40

$$\text{ケイ素元素含有率 (\%)} = \frac{\text{ケイ素元素濃度 (各サンプリング時の) (mg/リットル)}}{\text{完全に溶解したときのケイ素元素濃度 (mg/リットル)}} \times 100$$

$$\text{二価金属原子 (亜鉛元素) 含有率 (\%)} = \frac{\text{二価金属原子 (亜鉛元素) 濃度 (各サンプリング時の) (mg/リットル)}}{\text{完全に溶解したときの二価金属原子 (亜鉛元素) 濃度 (mg/リットル)}} \times 100$$

【0120】鉄元素溶解率－ケイ素元素含有率及び鉄元素溶解率－二価金属原子（亜鉛元素）含有率をプロットし、曲線を得る。この図より鉄元素溶解率10重量%におけるケイ素含有率及び二価金属原子（亜鉛元素）含有

率を読みとり、本発明における各該含有率とする。

【0121】全ケイ素元素及び全二価金属原子（亜鉛元素）の全鉄元素を基準とした含有量は下記式によって求

【0122】

\* \* 【数3】

$$\text{全ケイ素含有量} = \frac{\text{完全に溶解したときのケイ素元素濃度 (mg/リットル)}}{\text{完全に溶解したときの鉄元素濃度 (mg/リットル)}} \times 100$$

$$\text{全二価金属原子(亜鉛)含有量} = \frac{\text{完全に溶解したときの二価金属原子 (亜鉛元素) 濃度 (mg/リットル)}}{\text{完全に溶解したときの鉄元素濃度 (mg/リットル)}} \times 100$$

【0123】 (3) 磁性微粒子の磁気特性 ( $\sigma_s$ ,  $\sigma_r$ ,  $H_c$ )

サンプルがトナーの場合は、(1)と同様に処理したものを試料として用いる。

【0124】 磁性微粒子の磁気特性は、例えば東英工業株式会社製のVSM P-1によって測定された値をさし、磁気特性の測定にあたっては、磁性体は0.1~0.15gを感度1mg程度の直示天秤で精秤して試料とし、測定は25℃前後の温度で行なう。磁気特性測定時の外部磁場は、79.58kA/m (1kエルステッド)とし、ヒステリシスループを描く場合の掃引速度は、10分に設定して行なう。

【0125】 (4) 磁性微粒子の平均粒径  
サンプルがトナーの場合は(1)と同様に処理したものを試料として用いる。

【0126】 平均粒径の測定は次のように行う。

【0127】 磁性微粒子の透過型電子顕微鏡写真を投影し、4万倍に拡大したものにつき、任意に250個選定後、投影径の中のMartin径(定方向に投影面積を2等分する線分の長さ)を測定し、これを個数平均径で表す。

【0128】

【実施例】 以下、本発明を磁性微粒子の製造例及びトナー実施例により具体的に説明する。

【0129】 尚、実施例に記載されている部数または%は、重量部または重量%を示す。

【0130】 (磁性微粒子の製造例1)  $\text{Fe}^{2+}$  1.5m

ol/リットル及び $\text{Zn}^{2+}$  0.017mol/リットルを含む水溶液65リットルと2.4Nの苛性ソーダ水溶液88リットルを混合し、攪拌した。混合水溶液中の残留苛性ソーダが4.2g/リットルとなる様に調整後、温度80℃を維持しながら、30リットル/minの空気を吹き込み、反応を一旦終了させた。

【0131】 次いで、 $\text{Fe}^{2+}$  1.01mol/リットルを含む硫酸第一鉄水溶液中に、 $\text{Si}^{4+}$  0.44mol/リットルとなる様にケイ酸ナトリウム(3号)を添加した水溶液2.3リットルを別に用意し、前述の反応スラリーに加え、再び15リットル/minの空気を吹き込み、反応を終了させた。

20 【0132】 得られた生成粒子は通常の洗浄、濾過、乾燥、粉碎工程により処理した。

【0133】 磁性微粒子の特性を表1に示した。

【0134】 (磁性微粒子の製造例2~6) 亜鉛量、反応条件を変えた以外は、製造例1と同様に行い、表1に示す特性を有する磁性微粒子を得た。

【0135】 (比較磁性微粒子の製造例1) 亜鉛及びケイ素を添加しなかった以外は製造例1と同様に行い、表1に示す特性を有する磁性微粒子を得た。

【0136】 (比較磁性微粒子の製造例2~5) 亜鉛及びケイ素の添加量、添加方法、反応系pH、反応時間、反応温度を変え、表1に示す特性を有する磁性微粒子を得た。

【0137】

【表1】

表-1 磁性微粒子の特性

	磁気特性				表面に存在する ケイ素元素の 含有率 (C/G)×100 (%)	全亜鉛 含有量 (全鉄元素 基準；%)	鉄元素溶解率 10%までの 亜鉛含有率 (全亜鉛含有 量基準；%)	全ケイ素 含有量 (全鉄元素 基準；%)	鉄元素溶解率 10%までの ケイ素含有率 (全ケイ素含有 量基準；%)	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	形状
	飽和磁化 $\sigma_s$ (Am <sup>2</sup> /kg)	残留磁化 $\sigma_r$ (Am <sup>2</sup> /kg)	保磁力 $H_L$ (kA/m)	残留磁化×保磁力 ( $\sigma_r \times H_L$ )							
製造例 1	62.0	13.0	10.2	133	62	1.4	20	0.5	95	0.20	八面体
製造例 2	57.0	15.8	13.0	205	61	1.2	40	1.2	92	0.17	八面体
製造例 3	62.0	10.2	8.2	84	65	0.2	30	1.7	85	0.21	八面体
製造例 4	53.5	9.0	7.2	65	78	2.5	47	2.0	94	0.22	八面体
製造例 5	61.0	16.7	13.2	220	56	0.8	53	2.8	83	0.14	八面体
製造例 6	63.0	13.0	11.0	143	74	1.8	25	1.6	90	0.20	八面体
比較製造例 1	65.5	14.0	12.0	168	—	—	—	—	—	0.19	八面体
比較製造例 2	62.1	13.0	11.0	143	50	1.2	60	3.5	62	0.20	八面体
比較製造例 3	60.0	17.5	15.5	271	60	1.4	50	3.0	68	0.16	八面体
比較製造例 4	69.0	8.2	6.9	48	55	5.0	55	3.5	60	0.21	八面体
比較製造例 5	64.0	8.5	6.0	51	83	7.0	45	5.0	75	0.21	球 状

## 【0138】 [実施例 1]

20

ポリエステル樹脂 I

100部

(テレフタル酸、フマル酸、コハク酸

(イ) 式で示されるエチレン基を有するビスフェノール

(イ) 式で示されるプロピレン基を有するビスフェノール

を縮合重合し、酸価=25, OH価=10, Mn=4500,

Mw=65000, Tg=58℃)

製造例 1 の磁性微粒子

100部

低分子量エチレンプロピレン共重合体

3部

モノアゾ金属錯体 (負荷電性制御剤)

1部

【0139】上記材料をヘンシェルミキサーで前混合し、130℃で2軸混練押出機によって熔融混練を行った。混練物を放冷後、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径6.2 $\mu\text{m}$ の磁性トナーを得た。この磁性トナー100部に対し、疎水性乾式シリカ(BET300m<sup>2</sup>/g)1.0部をヘンシェルミキサーにて外添添加して現像剤とした。

【0140】この現像剤を用いて、キヤノン製デジタル複写機GP-55で画像特性の評価を行い、表3に示した様に良好な結果が得られた。

【0141】 [実施例 2] ポリエステル樹脂 I を、ステレン-ブチルアクリレート共重合体 A (Mn=12000, Mw=250000, 分子量分布の7000と33

0000においてピークを有する。Tg=59℃) の100重量部に代える以外は、実施例 1 と同様にして、現像剤を得た。

【0142】この現像剤を実施例 1 と同様の評価を行ったところ、表3に示したように良好な結果が得られた。

【0143】 [実施例 3~7] 表2に示した処方に変えた以外は実施例 1 と同様に行い、表3に示した様に良好な結果が得られた。

【0144】 [比較例 1~5] 表2に示した処方に変えた以外は実施例 1 と同様に行い、表3に示した結果を得た。

【0145】

【表2】

表-2 処方及びトナー粒径

	結着樹脂	磁性微粒子 製造例	トナー重量 平均径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	ポリエステル樹脂I	製造例1	6.2
実施例2	スチレン-ブチルアクリレート共重合体A	製造例1	6.2
実施例3	ポリエステル樹脂I	製造例2	6.5
実施例4	ポリエステル樹脂I	製造例3	6.3
実施例5	ポリエステル樹脂I	製造例4	6.6
実施例6	ポリエステル樹脂I	製造例5	6.4
実施例7	ポリエステル樹脂I	製造例6	6.0
比較例1	ポリエステル樹脂I	比較製造例1	6.2
比較例2	ポリエステル樹脂I	比較製造例2	6.5
比較例3	ポリエステル樹脂I	比較製造例3	6.4
比較例4	ポリエステル樹脂I	比較製造例4	6.6
比較例5	ポリエステル樹脂I	比較製造例5	6.8

【0146】

【表3】

表-3 GP-55による評価結果

	N/L環境下での1万枚複写後							
	ベタ黒部 最大画像 濃度	濃度 階調性	ライン 画像の 画質	ハーフトーン部		白地部 カブリ	感光体	
				画質 (ガサツキ)	色味		割れ ( $\mu\text{m}$ )	傷
実施例1	○ 1.50	○	○	○	○ 黒	○	○ 1.6	○ ナシ
実施例2	○ 1.47	○	○	○	○ 黒	○△	○ 1.7	○ ナシ
実施例3	○ 1.47	○	○	○	○ 黒	○	○ 1.7	○ ナシ
実施例4	○ 1.45	○	○	○	○ 黒	○	○ 1.8	○ ナシ
実施例5	○△ 1.38	○△	○	○	○ 黒	○△	○ 1.4	○ ナシ
実施例6	○ 1.38	○△	○	○	○ 黒	○△	○ 1.7	○ ナシ
実施例7	○ 1.42	○	○	○	○ 黒	○	○ 1.8	○ ナシ
比較例1	△ 1.30	△×	△	△×	○ 黒	△×	○△ 2.2	○ ナシ
比較例2	△ 1.25	○△	○△	△×	○ 黒	△×	○ 1.9	○ ナシ
比較例3	△×	△×	△×	△	○ 黒	○	○△ 2.3	○ ナシ
比較例4	△×	△×	△×	×	△×	×	△×	○ ナシ
比較例5	△×	○△	○	×	△×	×	×	×
	1.20				黄味		4.0	8本

【0147】 1) 良好←○, ○△, △, △×, ×→悪の5段階評価を行った。(△が実用ギリギリ可レベル)

2) ベタ黒部最大画像濃度(エッジ効果のない部分の最大画像濃度)は、Macbeth RD918(マクベス社製)にて測定した。

【0148】 3) N/L環境→常温(23.5℃)/低湿(15%RH)

【0149】 4) ハーフトーン部色味は、濃度が0.4～0.8程度の画像を画出して、目視による評価を行った。

【0150】 5) 感光体割れは、ウズ電流による感光体

表面層厚を測定し求めた。傷は、画像に現われる傷跡と、感光体上の傷を符合させることにより判断した。

【0151】

【発明の効果】本発明によれば、磁性微粒子の表面が、ケイ素で多く含まれる層を形成し、二価金属原子と鉄原子とが均一に混合した核を形成しており、その表面層によって、トナー表面に一部存在する磁性微粒子のトナーの流動性への寄与効果によりトナーの帯電性も良好なものとなる。さらに、その核によって、磁性微粒子の抵抗を下げることができ、トナーの低温下での帯電過剰を防止することができる。